

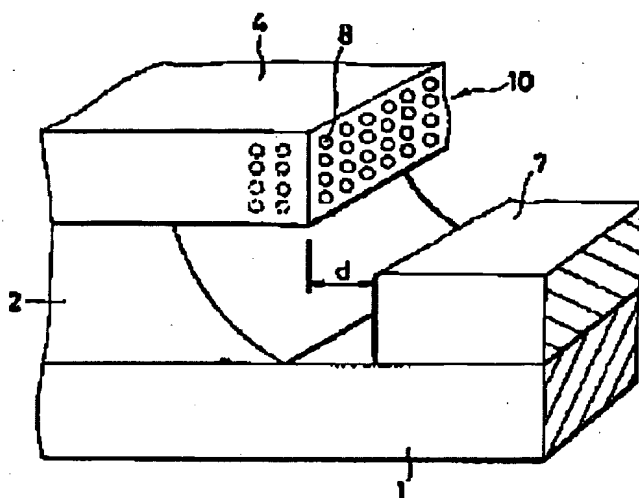
# COLD CATHODE ELECTRON SOURCE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP8077916  
Publication date: 1996-03-22  
Inventor: USUDA MASATO; HAGIWARA ATSUSHI; NAGANO KATSUTO  
Applicant: TDK CORP  
Classification:  
- International: H01J1/30; H01J9/02  
- european:  
Application number: JP19940337964 19941227  
Priority number(s):

## Abstract of JP8077916

**PURPOSE:** To provide a cold cathode electron source element which can be driven in low voltage and by which a high emission current is stably obtained and which is excellent in workability of a cold cathode and by which the large area of the element is realized by forming the cold cathode as specific constitution in the cold cathode electron source element having the cold cathode on a board.

**CONSTITUTION:** In a cold cathode electron source element having a cold cathode 10 on a board 1, the cold cathode 10 is composed of a cold cathode base material 4 and conductive particles 8 which are dispersively contained in this cold cathode base material 4 and are formed of conductive materials having a particle diameter smaller than the thickness of the cold cathode 10 and whose work function is lower than work function of the cold cathode base material 4, and these particles 8 are dispersed in a substantially mutually separated condition, and these particles 8 are also exposed to a surface of the cold cathode 10. Preferably, an average particle diameter found from X-ray diffraction of these particles 8 is set in 0.05 to 50nm, and they are contained by 1 to 50 volume % in the cold cathode base material.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-77916

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	1/30	B		
	9/02	B		

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-337964

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(31) 優先権主張番号 特願平6-63536

(32) 優先日 平6(1994)3月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-144545

(32) 優先日 平6(1994)6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 薄田 真人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 萩原 淳

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 長野 克人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

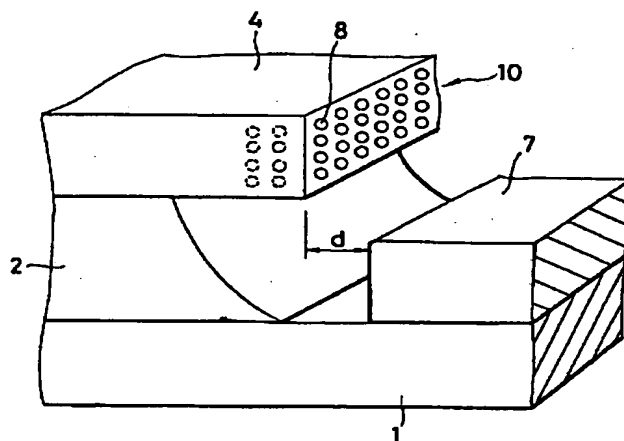
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 冷陰極電子源素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低電圧駆動が可能でかつ高い放出電流が安定して得られ、冷陰極の加工性に優れ、素子の大面積化が可能な冷陰極電子源素子を提供する。

【構成】 基板1上に冷陰極10を有する冷陰極電子源素子であって、冷陰極10は、冷陰極基材4中に、冷陰極10の厚さより十分小さい粒径で、仕事関数が冷陰極基材4の仕事関数よりも低い導電性材料の粒子8を分散させたものとする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 冷陰極を有する冷陰極電子源素子であって、この冷陰極は、冷陰極基材と、この冷陰極基材中に分散含有され、仕事関数が前記冷陰極基材の仕事関数よりも低く、冷陰極の厚さより小さな粒径の導電性材料の粒子とを有し、この粒子は実質的に互いに分離された状態で分散されており、しかもこの粒子は前記冷陰極表面に露出している冷陰極電子源素子。

【請求項 2】 前記粒子の X 線回折から求めた平均粒径が 0.05～50nm である請求項 1 の冷陰極電子源素子。

【請求項 3】 前記粒子は、透過型電子顕微鏡観察による平均粒径が 0.5～50nm のサブグレインを有する請求項 1 または 2 の冷陰極電子源素子。

【請求項 4】 前記粒子が前記冷陰極基材に対して 1～50 体積% 含有される請求項 1～3 のいずれかの冷陰極電子源素子。

【請求項 5】 前記粒子が前記冷陰極表面に突出している請求項 1～4 のいずれかの冷陰極電子源素子。

【請求項 6】 前記冷陰極は、前記冷陰極基材の成分と、前記導電性材料の成分とを気相法によって堆積して得られる請求項 1～5 のいずれかの冷陰極電子源素子。

【請求項 7】 前記冷陰極基材を構成する成分と、前記導電性材料の成分とを気相法によって堆積して請求項 1～5 のいずれかの冷陰極電子源素子を得る冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項 8】 前記冷陰極を、非晶質状または微結晶状の冷陰極用導体層を形成する工程と、この冷陰極用導体層に熱処理を施す工程により製造する請求項 7 の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項 9】 前記熱処理の温度が成膜温度から 700℃までの温度である請求項 8 の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項 10】 前記冷陰極基材を構成する成分の薄層と、前記導電性材料の粒子を構成する成分の薄層とを交互に積層して冷陰極用導体層を成膜することによって製造する請求項 7 の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項 11】 前記導電性材料の粒子を構成する成分の薄層の膜厚が、0.5nm～50nm である請求項 10 の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項 12】 前記冷陰極用導体層を成膜した後に、前記冷陰極用導体層の成膜温度から 700℃までの温度で前記冷陰極用導体層に熱処理を施す請求項 10 または 11 の冷陰極電子源素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、冷陰極電子源素子およびその製造方法に関する。

2

## 【0002】

【従来の技術】 電界放射型電子源は、半導体の微細加工技術を利用してミクロンサイズに製造でき、しかも集積化やバッチ加工が容易であるため、熱電子放射型電子源では不可能であった GHz 帯増幅器や大電力・高速スイッチング素子、さらには高精度度フラットパネルディスプレイ用電子源への応用が期待されており、国内外において盛んに研究開発がなされている。

【0003】 このような電界放射型電子源の従来例を以下に説明する。特開昭 63-274047 号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図 35 に示されるように、冷陰極 52 と対向するゲート電極 53 とを 0.3～2μm の間隔をあけて絶縁体基板 51 上に成膜し、真空中で冷陰極 52 とゲート電極 53 間に電圧をかけることにより電子放出を起こすものである。この冷陰極 52 は FIB (Focused Ion Beam、収束イオンビーム) 技術を用いて形成されており、特に凸状部の先端は尖鋭に形成している。しかし、FIB 技術を用いた場合、素子の大面積化が困難でかつ製造コストも高くなってしま

【0004】 一方、大面積化、製造コストを考えた場合、フォトリソグラフィ技術を用いたパターンニングが妥当である。しかし、現在のフォトリソグラフィ技術では、電子ビームスポット径が最小のパターンニング径となるため、直径 0.5μm 程度が限界である。このため冷陰極 52 の先端を尖鋭に形成するには、さらに様々なプロセスを加えなくてはならない。この場合、プロセスが増加するほど、その間の素子損傷、特に冷陰極先端部を損傷する可能性が高まり、素子の歩留りの低下の原因となっている。またそれら冷陰極尖鋭化プロセスのほとんどは煩雑であり、形状制御が困難である。

【0005】 特開平 3-49129 号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図 36 に示されるように、絶縁体基板 61 上の絶縁層 62 の表面に、超音波による劈開、破断の方法で冷陰極 63、ゲート電極 64 を平行に形成したものである。しかし、この図 29 に示す薄膜電界放射型の電子源の場合、超音波による破断を伴うものであるため、冷陰極 63 の形状の均一化を図ることが技術的に困難であるとともに、冷陰極 63 を形成する薄膜に対するダメージが大きいという問題がある。

【0006】 特開平 3-252025 号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図 37、図 38 に示されるように、フォトリソグラフィ技術を用いて絶縁体基板 71 上の絶縁層 72 の上に多数の凸状部をもつ冷陰極 73 を形成した後に、等方性エッチング技術を利用して凸状部の先端を尖鋭化したものである。なお、図 30 中、74 は冷陰極 73 と対向するゲート電極である。しかし、この電子源の場合、エッチング条件による冷陰極 73 の形状の制御が困難である。さらに、側壁保護膜の形成等によりアンダーカットが進行しないような場合には適用

できない。

【0007】また、特開平 2-220337 号公報では、化学的に安定であり、真空中に電子を放出し易い低仕事関数材料である遷移金属炭化物、金属酸化物あるいは希土類酸化物を冷陰極 73 の表面に被覆することが開示されている。しかし、冷陰極 73 等に限定して被覆することは困難である。

【0008】上述のように、従来の電界放射型電子源の場合、冷陰極先端の尖鋭化をはじめとする冷陰極の形状を適切に設定できなかつたり、低仕事関数を有し化学的に安定な材料を、微細加工の困難性から冷陰極として用いることができなかった。このため、特性が良好で、かつ、安定した電界放射型電子源を得ることができないという問題があった。

【0009】また、米国特許第 5019003 号明細書には、支持体上に予め形成 (preformed) されたエミッタ (冷陰極) 体の粒子を複数配した電界放出素子が開示されている。この素子では、図 39 に示されるように、支持体 100 上に複数の導電性物体 201 を配し、導電性物体 201 は結合剤 101 によって支持体 100 に結着されている。この導電性物体 201 はモリブデン、炭化チタンなどであってよく、幾何学的に鋭利な縁をもつことが好ましく、この導電性物体 201 がエミッタとして機能する。なお、この導電性物体 201 にかえて、あるいはこれに加えて、図示のように絶縁性物体 203 を用いてもよいが、この場合は絶縁性物体 203 を導電層 202 によって被覆して用いるとされている。そして結合剤 101 の層の厚さは 0.5  $\mu\text{m}$  程度とし、導電性物体 201 や絶縁性物体 203 の導電層 202 による被覆物の長さ (最大寸法) は 1.0  $\mu\text{m}$  程度とし、十分量の導電性物体 201 が露出されるようにする。そして、このようなエミッタ部分に、さらにアノードやゲートを付加して実際の電界放出素子が組み立てられる。

【0010】このような電界放出素子は、図 40 に示されるように、エミッタ体 201 を複数担持した支持体 100 上に、エミッタ体 201 の一部を被覆しないままの状態にして、絶縁層 409 を形成したものである。さらに、絶縁層 409 上には、電子の流れを調節するためのゲートとして機能する導電層 401 が設けられている。そして、導電層 401 上には、さらに絶縁層 402 が設けられており、絶縁層 402 上には、アノードとしての機能も有するスクリーン 404 が配置されている。スクリーン 404 のエミッタ体 201 との対向面側にはルミネセンス層 403 が形成されている。スクリーン 404 は、真空中ではんだ付け等により結着され、閉空間 406 が排気される。そして、電圧の印加によりエミッタ体 201 から電子が放出され、放出された電子の作用によりスクリーン 404、を介して発光 408 が生じる。

【0011】この明細書に示される素子では、図 40 から明らかなように、エミッタ体 201 と絶縁層 409 と

が接触する箇所が生じるため、電圧を印加すると絶縁層 409 のところで集中して電圧が加わり破壊の危険性が大きくなる。また、これを防止しようとして絶縁層 409 を厚くすると電子放出のための印加電圧を高くする必要が出てきて好ましくない。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低電圧駆動が可能でかつ高い放出電流が安定して得られ、冷陰極の加工性に優れ、素子の大面積化が可能な冷電極電子源素子およびその製造方法を提供することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (12) の本発明により達成される。

(1) 冷陰極を有する冷陰極電子源素子であって、この冷陰極は、冷陰極基材と、この冷陰極基材中に分散含有され、仕事関数が前記冷陰極基材の仕事関数よりも低く、冷陰極の厚さより小さな粒径の導電性材料の粒子とを有し、この粒子は実質的に互いに分離された状態で分散されており、しかもこの粒子は前記冷陰極表面に露出している冷陰極電子源素子。

(2) 前記粒子の X 線回折から求めた平均粒径が 0.05 ~ 50 nm である上記 (1) の冷陰極電子源素子。

(3) 前記粒子は、透過型電子顕微鏡観察による平均粒径が 0.5 ~ 50 nm のサブグレインを有する上記 (1) または (2) の冷陰極電子源素子。

(4) 前記粒子が前記冷陰極基材に対して 1 ~ 50 体積 % 含有される上記 (1) ~ (3) のいずれかの冷陰極電子源素子。

(5) 前記粒子が前記冷陰極表面に突出している上記

(1) ~ (4) のいずれかの冷陰極電子源素子。

(6) 前記冷陰極は、前記冷陰極基材の成分と、前記導電性材料の成分とを気相法によって堆積して得られる上記 (1) ~ (5) のいずれかの冷陰極電子源素子。

(7) 前記冷陰極基材を構成する成分と、前記導電性材料の成分とを気相法によって堆積して上記 (1) ~

(5) のいずれかの冷陰極電子源素子を得る冷陰極電子源素子の製造方法。

(8) 前記冷陰極を、非晶質状または微結晶状の冷陰極用導体層を形成する工程と、この冷陰極用導体層に熱処理を施す工程により製造する上記 (7) の冷陰極電子源素子の製造方法。

(9) 前記熱処理の温度が成膜温度から 700℃ までの温度である上記 (8) の冷陰極電子源素子の製造方法。

(10) 前記冷陰極基材を構成する成分の薄層と、前記導電性材料の粒子を構成する成分の薄層とを交互に積層して冷陰極用導体層を成膜することによって製造する上記 (7) の冷陰極電子源素子の製造方法。

(11) 前記導電性材料の粒子を構成する成分の薄層の膜厚が、0.5 nm ~ 50 nm である上記 (10) の冷陰極電子源素子の製造方法。

5

(12) 前記冷陰極用導体層を成膜した後に、前記冷陰極用導体層の成膜温度から700℃までの温度で前記冷陰極用導体層に熱処理を施す上記(10)または(11)の冷陰極電子源素子の製造方法。

**【0014】**

【作用】本発明の冷陰極電子源素子によれば、基板上に設けた冷陰極において冷陰極基材に対して仕事関数が冷陰極基材の仕事関数よりも低い導電性材料を、冷陰極自体の厚さより十分小さな粒径の粒子として分散含有させている。このため、低電圧で電子を引き出せるとともに高い放出電流が得られる。また、通常のフォトリソと、エッチングにより冷陰極基材を加工できるため、任意の形状を簡易に設定でき、冷陰極電子源素子の大面積化が可能である。また、導電性材料の粒子が冷陰極表面に露出ないし突出した状態で分散しているため、電界の集中により低電圧で電子が引き出せるとともに、高い放出電流が得られる。導電性材料の粒子の平均粒径を小さくする効果は、高い放出電流が得られることと、多数の電子放出点を形成でき、安定した放出電流特性が得られることである。

【0015】これらから、陰極形状を従来のように複雑なプロセスで曲率半径の小さい尖端部を有するように形成する必要がなくなる。

【0016】また非晶質状もしくは微結晶状の、冷陰極基材を構成する元素と上記の導電性材料を構成する元素とを含む冷陰極用導体層を形成し、この導体層を熱処理して冷陰極を形成することによって、冷陰極の作製が容易となる。また冷陰極基材と上記の導電性材料の各々の結晶性が高まる。冷陰極基材の結晶性が高まると、冷陰極基材の純度も向上し、エッチングが短時間かつ容易になり、冷陰極基材の加工性が著しく向上するとともに、生産コストが低下する。また上記の導電性材料の結晶性が高まると、低電圧で電子が引き出せるとともに、安定で高い放出電流が得られる。さらに、成膜工程と熱処理工程を分離することにより、高い生産効率を得られる。

【0017】また、冷陰極基材を構成する元素の薄層と、導電性材料の粒子を構成する元素の薄層とを交互に積層して冷陰極用導体層を成膜し、その後この冷陰極用導体層を冷陰極に加工すれば、導電性材料の粒子の粒径を導電性材料の粒子を構成する元素の薄層の膜厚で制御することができるので、冷陰極の作製が容易となる。より具体的には、導電性材料の粒子を構成する元素の薄層の厚さを所定範囲に設定することにより、この薄層が連続膜構造をとらず島状構造となるため、実質的に冷陰極基材中に導電性材料の粒子が分散した構造の冷陰極用導体層を形成することが可能となる。

【0018】この冷陰極用導体層は、冷陰極基材のエッチャントにより容易にエッチング加工することができ、これによって冷陰極を形成することが可能となる。同時に、エッチング加工された冷陰極の断面に導電性材料粒

6

子が突出ないし露出した構造を均一に再現性良く形成することができる。従って、低電圧で駆動可能で、かつ安定して高い放出電流が得られる冷陰極電子源素子を歩留まり良く製造することができる。

【0019】そして、この冷陰極導体層をさらに熱処理することによって、冷陰極基材および導電性材料の粒子の結晶粒径が増大するとともに、冷陰極基材中に不純物として取り込まれた導電性材料の粒子を構成する元素および導電性材料の粒子中に不純物として取り込まれた冷陰極基材を構成する元素が結晶粒界に析出し、実質的に冷陰極用導体層中の導電性材料の粒子の分散性が高まる。このため、冷陰極を形成するに際し、ケミカルエッチングによるエッチングレートを増加させることができるとともに、導電性材料の粒子の平均粒径が導電性材料の粒子を構成する元素の薄層の厚さ程度にそろい、広い面積にわたって均一な電子放出特性を有する冷陰極電子源素子を形成することができる。

**【0020】**

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の冷陰極電子源素子は、絶縁性基板上に冷陰極基材を有し、冷陰極基材には、これをマトリックスとして、導電性材料がエミッタ物質として分散されて冷陰極を構成している。この場合、導電性材料は冷陰極自体の厚さより十分小さな粒径の微細粒子であり、個々の粒子は互いに実質的に分離された状態で分散されており、冷陰極表面に露出している。また、導電性材料としては、冷陰極基材の仕事関数よりも小さいものを用いる。

【0021】このような素子構成とすることによって、複雑な加工工程を要することなく、低電圧で電子を引き出すことが可能になり、高い放出電流が得られる。これに対し、導電性材料の粒子の粒径が冷陰極の厚さより大きくなると、冷陰極の微細加工が困難になるとともにゲート電極との間の短絡を生じやすくなる。また、両材料の仕事関数の関係が上記外となると、本発明の効果が得られない。

【0022】このような冷陰極電子源素子としては、例えば図1の構成のものがある。図1に示される冷陰極電子源素子は、絶縁性基板1の表面に、絶縁層2を設け、さらに絶縁層2上に冷陰極(エミッタ)10を設け、この冷陰極10に近接する位置にゲート電極7を形成したものである。冷陰極10は、上記のように、導電性材料で形成された導電性微粒子8を分散含有させた冷陰極基材4により構成している。

【0023】特性の良い冷陰極電子源素子を作製するためには、上記のように仕事関数が低くかつ化学的に安定な材料を用いて、極力、粒径の小さい前記導電性微粒子8を形成するとともに、冷陰極10とゲート電極7との距離を近接させて配置するように設計すればよい。

【0024】この場合の導電性微粒子8の粒径は、X線

7

回折分析 (XRD) スペクトルの最も強い配向ピークからシェラーの式に従って求めて、 $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 20 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $1 \sim 10 \text{ nm}$  であることが好ましい。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察では、好ましい成膜を行われたときには、冷陰極基材成分の粒界に、導電性微粒子の一次粒子が存在する。この TEM 写真から求めた一次粒子の数平均粒径は  $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 20 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $1 \sim 10 \text{ nm}$  であることが好ましい。なお、TEM 観察では、成膜条件によっては一次粒子の集合体である二次粒子 (球状、島状などの集合体構造) として観察されることもあるが、粒子が互いに分離した単一粒子 (一次粒子) として存在することが好ましい。

【0025】導電性微粒子 8 は、冷陰極基材 4 中に均一に分散させることが好ましく、これにより高い放出電流が得られる。また、導電性微粒子 8 は、図示のように冷陰極 10 表面に露出しないし突出させた状態で分散させることが好ましい。このようにすることによって、電界の集中により低電圧で電子が引き出せるとともに、高い放出電流が得られる。なお、導電性微粒子 8 は、冷陰極 10 の表面に露出するが、後述のエッチングの結果、通常は表面から突出している。

【0026】また、冷陰極 10 とゲート電極 7 との距離  $d$  (図 1、後記図 6、図 10、図 19 参照) は  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  程度とすることが好ましい。

【0027】前記導電性微粒子 8 としては、化学的に安定であり、真空中に電子を放出し易い低仕事関数の材料を用いる。すなわち、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{WC}$  などの金属炭化物、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$  などの金属窒化物、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{TaB}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  などの希土類金属ホウ化物や遷移金属ホウ化物；ダイヤモンド；グラファイトなどの導電性炭素あるいはこれらを少なくとも一種以上含んだものを用いる。

【0028】また冷陰極基材 4 の材料としては、前記導電性微粒子 8 が炭化物である場合には、炭化されにくい良導体材料、例えば、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  等、導電性微粒子 8 が窒化物である場合には、窒化されにくい良導体材料、例えば、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$  等、導電性微粒子 8 がホウ化物である場合には、ホウ化されにくい良導体材料、例えば、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$  等、あるいはこれらを少なくとも一種以上含んだものを用いることができる。このような導電性材料と冷陰極基材との好ましい組み合わせは、後述のイオンプレーティングや反応性スパッタリング、あるいは両材料の混合膜を成膜して熱処理するものであって、後述の両材料を交互に成膜する場合には、冷陰極基材材料に関する規制はほとんどなく、各種材料を使用でき、両材料の金属元素を同一のものとしてもよい。なお、本発明では金属炭化物を導電性材料に用いることが好ましい。

8

【0029】前述のように、導電性微粒子 8 を構成する導電性材料の仕事関数は、冷陰極基材 4 を構成する冷陰極基材材料の仕事関数より小さい。具体的には、材質としての物性値で、導電性材料の仕事関数が  $4.0 \text{ eV}$  以下、より好ましくは  $1.0 \sim 4.0 \text{ eV}$  であることが好ましく、一方冷陰極基材材料の仕事関数は  $3.8 \text{ eV}$  以上、より好ましくは  $3.9 \sim 5 \text{ eV}$  であることが好ましい。これらのなかから、両材料の仕事関数の差が  $0.2 \text{ eV}$  以上、好ましくは  $0.4 \sim 4.0 \text{ eV}$  程度であるものを選択することが好ましい。

【0030】ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取出すに要する最小限の仕事の大きさであり、X線光電子分光法 (XPS) や紫外線光電子分光法 (UPS) によって求めることができ、各材料の値は例えば HANDBOOK OF THERMIONIC PROPERTIES, V.S. Fomenko, PLENUN PRESS DATA DIVISION N.Y. 1966 等の文献に記載されている。

【0031】導電性材料および冷陰極基材材料の比抵抗は、バルクの状態で、室温でそれぞれ、 $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm} \sim 1 \Omega\text{cm}$  および  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下 (通常  $1 \times 10^{-6} \Omega\text{cm} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) であることが好ましい。

【0032】冷陰極基材 4 に対する導電性微粒子 8 の割合は、 $1 \sim 50$  体積%、より好ましくは  $3 \sim 45$  体積%、特に  $5 \sim 30$  体積%、さらには  $25$  体積% 以下とすることが好ましい。

【0033】このような割合とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、導電性微粒子 8 の割合が少なくなると、後述のエッチングにより加工した冷陰極 10 の端面に突出した  $\text{TiC}$  等の導電性微粒子 8 の密度が低く、実質的に導電性微粒子を含有しない場合と同等の電子放出特性しか得られなくなる。一方、導電性微粒子 8 の割合が大きくなりすぎると、導電性微粒子 8 間の分散性が悪くなり、冷陰極基材 4 のエッチングが難しくなるとともに各導電性微粒子 8 ごとへの電界の集中が難しくなる。

【0034】また、冷陰極 10 の厚さは  $100 \sim 2000 \text{ nm}$ 、特に  $300 \sim 1000 \text{ nm}$  程度とすることが好ましい。このような厚さとすることにより本発明の効果が向上する。これに対し、薄すぎると断線の確率が高くなり、厚すぎるとエッチング加工に時間を要し、コストが高くなるとともに十分な加工精度が得られなくなる。

【0035】本発明に用いる絶縁性基体 1 の材料としては、各種ガラス、シリコンウエハー、アルミナ等の各種セラミックス等が挙げられる。また、その大きさは目的・用途に応じて適宜選択すればよいが、厚さは  $0.3 \sim 5.0 \text{ mm}$  程度であってよい。

【0036】図 1 の構成では絶縁層 2 を介して絶縁性基板 1 上に冷陰極 10 が設置されているが、絶縁層 2 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等の絶縁材料で形成すればよく、その厚さは  $0.2 \sim$

9

2.  $0\mu\text{m}$  程度とする。また、ゲート電極7は、Cr、Mo、Ti、Nb、Zr、Hf、Ta、Al、Ni、Cu、W等の金属あるいはこれらの合金等で構成すればよく、その厚さは0.1~1.0 $\mu\text{m}$  程度とする。

【0037】次に、図1に示される冷陰極電子源素子の製造方法について説明する。まず、図2に示されるように、絶縁性基体1の表面に、絶縁層2を所定厚に形成する。絶縁層2はスパッタリング法等によって成膜すればよい。

【0038】次に、図3に示されるように、導電性微粒子8が冷陰極基材4中に微細分散した薄膜を所定厚に形成し、冷陰極10とする。このときの冷陰極10の形成は、イオンプレーティング法、スパッタリング法、蒸着法等の真空薄膜形成法によればよく、反応性イオンプレーティング法、同時スパッタリング法等が好ましく用いられる。

【0039】反応性イオンプレーティング法によると、基板温度は100~500℃程度とし、冷陰極基材4および導電性微粒子8に応じた合金等の蒸着源を用いて、これを電子ビーム加熱し、必要に応じ、C源やN源あるいはB源としてガスを導入する。C源のガスとしては、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$  等、N源のガスとしては $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{H}_2$  等、B源のガスとしては $\text{B}_2\text{H}_6$  等の反応性ガスを用いればよい。このときのガス圧は $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ~0.2Pa程度とすればよく、イオン化するためのプローブ電流は1~5程度、基板-ハース間のバイアス電圧は1~5kV程度とする。

【0040】同時スパッタリング法によると、例えば図8に示されるようなスパッタリング装置を用い、Ni等の冷陰極基材材料で構成されたターゲット11上に導電性微粒子材料あるいはその構成元素で構成されたチップ12を載置し、このターゲット11に絶縁性基板1（表面には絶縁層2を有する）を対置すればよい。この場合、圧力は0.1~2.0Pa程度、雰囲気は導電性微粒子8の材料等に応じ、C源となる $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等の炭化水素ガスやN源となる $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_2$  等の窒化物ガス、あるいはB源となる $\text{B}_2\text{H}_6$  等のホウ化物ガス等の反応性ガスGを適宜導入してもよい。電源13のRFパワーは0.3~5kW程度、基板温度は100~500℃程度とすればよい。また、必要に応じ、アノード側に500V程度以下の負のバイアス電圧を印加してもよい。

【0041】また、冷陰極10は、図9に示されるように、非晶質状もしくは微結晶状の冷陰極用導体層9を形成し、この冷陰極用導体層9を熱処理してもよい。このときの冷陰極用導体層9は、冷陰極基材の構成元素と導電性微粒子の構成元素から構成されるものであり、図8のスパッタリング装置を用いて反応性同時スパッタリング法等により形成することが好ましい。具体的には、前

10

記の同時スパッタリング法の場合と同様に、ターゲット11およびチップ12、ならびに絶縁性基板1を配置して行えばよい。ただし、基板温度は0~100℃、特に室温（15℃~30℃程度）付近の温度とし、圧力は0.1~2.0Pa程度、雰囲気はAr等の不活性ガスと冷陰極10の構成に応じて導入されるC源やN源、あるいはB源となる反応性ガスを導入したものとすればよく、その流量は全体で20~100sccm程度とし、反応性ガスを導入するときAr等の不活性ガスが80~99%程度となるようにする。電源13のRFパワーは0.3~3.0kW程度とすればよい。

【0042】このようにして得られた冷陰極用導体層9に対し熱処理を行う。このような熱処理により、非晶質状もしくは微結晶状の冷陰極用導体層9は、結晶化し、図3に示されるように導電性微粒子8が冷陰極基材4中に微細分散した冷陰極が形成される。

【0043】成膜後の冷陰極用導体層9が非晶質状もしくは微結晶状であること、そして熱処理により結晶化することはX線回折分析法（XRD）等の結果から確認することができる。

【0044】熱処理方法に特に制限はなく、抵抗加熱ヒーターを用いて真空中で行う方法、拡散炉を用いてAr等の不活性ガス中で行う方法、エキシマレーザーを用いた方法等のいずれであってもよい。このときの熱処理温度は成膜温度以上の温度で効果が現れることから、成膜温度~700℃とすればよく、通常250℃~700℃、さらには300℃~600℃とすることが好ましい。熱処理温度が低すぎると、次に説明する硝酸-リン酸系エッチング液等によるウェットエッチングが困難となりやすい。これは、導電性微粒子8の成長が不十分で、冷陰極基材4中に不純物が多くなるためと考えられる。この不純物は、未反応物等であり、例えば導電性微粒子8がTiCであるときはTi、C（非晶質のものも含む）などと考えられる。また、熱処理温度が高くなると、ガラス基板が軟化し、その結果基板にそりや膜の剥離等が生じたりして素子の作成が困難になる。このため、基板材料として安価なガラスが使えなくなり、石英等の高価な耐熱性の材料を使用する必要が生じる。

【0045】熱処理時間は熱処理温度に依存し、高温とすれば処理時間を短縮できるが、上記温度に、通常0.5~5時間保持する。

【0046】次に、図4に示されるように、冷陰極10上にレジスト5を設けた後、冷陰極10に対してフォトリソプロセスおよび硝酸-リン酸系等のエッチング液によるウェットエッチングを用いた成形を行い、さらに絶縁層2をバッファードフッ素酸（BHF）等のエッチング液を用いてウェットエッチングする。このとき冷陰極10上のレジストはそのまま除去しない。このときのフォトリソプロセスによる冷陰極10のパターニングは例えば図7に示すようなものである。さらに図5に示されるよう

11

に、全面にCr膜等のゲート電極と同材料の膜6およびゲート電極7を蒸着法等により所定の厚さに形成する。この後、図6に示されるように、レジスト5、Cr膜等の膜6を剥離液によって除去する。

【0047】本発明の冷陰極電子源素子は図1に示される構成に限定されるものではなく、図10に示されるものであってもよい。図10に示される冷陰極電子源素子は、図1に示されるものと、冷陰極10の作製方法が異なる点と、ゲート電極7bがゲート絶縁層14bを介して配置されている点を除けば同様の構成である。

【0048】この場合の冷陰極10は、冷陰極基材4を構成する元素の薄層と導電性微粒子8を構成する元素の薄層とを交互に積層して冷陰極用導体層を形成し、好ましくは熱処理を施し、さらにこの導体層を加工して作製したものである。このような作製方法をとるため、前述のように、例えば導電性微粒子8が炭化物、窒化物等である場合、冷陰極基材4の材料が炭化、窒化等されにくい良導体材料を用いるというような制限はなくなる。このような導電性微粒子8の材料と冷陰極基材4の材料との組合せとしては、TiCとTi、TiCとMo、TaCとMoの組合せのように、Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等の遷移金属の炭化物とCr、Ni、Cu、Al、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta、Wなどとの組合せ；Ta<sub>2</sub>NとNb、ZrNとWの組合せのように、Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等の遷移金属の窒化物とCr、Ni、Cu、Al、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta、Wなどとの組合せ；LaB<sub>6</sub>とMo、TaBとZrの組合せのようにLa、Ce、Pr、Gd、Ti、Ta等の希土類金属や遷移金属のホウ化物とCr、Ni、Cu、Al、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta、Wなどとの組合せ；等がある。なお、図10におけるゲート絶縁層14bは、他の絶縁層と同様にSiO<sub>2</sub>等で構成すればよく、その厚さは0.1~2.0nm程度である。その他の構成は図1のものと同様である。

【0049】次に、図10の冷陰極電子源素子の製造方法について説明する。まず、図11に示されるように、絶縁性基板1の表面に絶縁層2をスパッタリング法等によって所定厚に形成する。

【0050】次に、図12に示されるように、絶縁層2の表面に、例えば図17に示されるスパッタリング装置を用いて、冷陰極基材4を構成する元素の薄層3aと導電性微粒子8を構成する成分の薄層3bとを交互に積層し、これらの交互堆積層により冷陰極用導体層3を成膜する。

【0051】これらの交互堆積層を形成するには、例えば図17に示されるように、Ni等の冷陰極基材材料で構成されたターゲット15とTiC等の導電性微粒子材料あるいはその構成元素で構成されたターゲット16を用いて多元スパッタリングを行えばよく、これらのターゲット15、16に絶縁性基板1（表面に絶縁層2を有

12

する）を載置したターンテーブルを対向させ、これを回転させながら成膜を行う。

【0052】冷陰極基材4を構成する成分の薄層3aを形成する場合、Ar等の不活性ガスG1のみを導入してスパッタリングを行う。また導電性微粒子8を構成する成分の薄層3bを形成する場合、炭化物等の材料では、不活性ガスG1とともに、炭化水素等の反応性ガスG2を導入して反応性スパッタリングを行う。これらの成膜は交互に、かつ異なる位置で行う。これにより、異なる位置に配置した2つのターゲットを用い、常時反応性ガスG2を導入してスパッタリングを行うよりも、非晶質炭素などの不純物が生成するのを抑制することができる。

【0053】このように、交互にスパッタリングと反応性スパッタリングとを同一真空容器中で行うためには、例えばシャッター18の開閉を制御することによって行えばよい。また、不純物の生成をさらに抑制するために、基板1側にもシャッターを設け、対向するターゲット15、16側のシャッター18の開閉に同期させて基板1側のシャッターの開閉を制御するようにしてもよい。

【0054】基板温度は100~400℃程度、圧力は0.1~2.0Pa程度、雰囲気ガスの流量は全体で20~100sccm程度とし、反応性ガスを導入するときは全体の1~20%程度とすればよい。

【0055】また、電源17のRFパワーは0.3~3.0kW程度とすればよく、Ni等の薄層3aを形成するためのスパッタリングを行うときには、アノード側をグラウンドに接地するなどすればよく、導電性微粒子8の構成元素の薄層3bを形成するための反応性スパッタリングを行うときには、必要に応じ、基板側に500V程度以下の負のバイアス電圧を印加するなどすればよい。

【0056】さらに、冷陰極基材4の材料のみをターゲットとしスパッタリングと反応性スパッタリングを交互に行うこともできる。例えばTiC-Tiのような組合せのときは、図18に示されるように、Ti等の冷陰極基材材料のターゲット21に絶縁性基板1を載置した回転テーブルを対置し、交互にスパッタリングと反応性スパッタリングを行う。

【0057】Ti等の薄層3aを形成するためのスパッタリングを行うときには、Ar等の不活性ガスG1のみを導入し、導電性微粒子8の構成成分の薄層3bを形成するための反応性スパッタリングを行うときには、Ar等の不活性ガスG1と炭化水素等の反応性ガスG2とを導入すればよい。その具体的条件は、上記と同様である。また、非晶質炭素等の不純物の生成をより一層防止するために、図18に示されるように、雰囲気ガスの切替時にターゲット21側と基板1側の両方に設けたそれぞれのシャッター25および26を開閉することが好ましい。



13

【0058】冷陰極基材4の構成成分の薄層3aの厚さは、1~100nm程度、より好ましくは10~40nm程度とすることが好ましい。このような厚さとすることによって、導電性微粒子8の分散性に優れた冷陰極10が得られる。これに対し、厚くなりすぎると導電性微粒子8の分散量が少なくなり、実質的に冷陰極基材4のみで形成した場合と同様の特性しか得られなくなり、薄すぎると導電性微粒子8の分散性が悪化し、微細加工が困難となる。

【0059】導電性微粒子8の構成成分の薄層3bの厚さは、0.5nm~50nm(5Å~500Å)、好ましくは1nm~10nm(10Å~100Å)とすることが好ましい。このような厚さとすることによって、導電性微粒子8の分散性に優れた冷陰極10が得られる。これに対し、薄くなると、TiC等の導電性微粒子となる結晶の核生成が不十分であるため、非晶質状のTi、C混合膜等の不純物が堆積しやすく、熱処理後もTiC等の導電性微粒子となる結晶体積率はあまり向上しない。また、薄層を再現性よく形成することは困難である。一方、厚くなりすぎると連続膜構造となり、TiC等の微結晶粒子がNi等の冷陰極基材中に分散含有された構造にはならなくなってくる。熱処理を施すと部分的にTiC等の微結晶構造粒子が分散含有された構造にはなるものの、ほぼ連続膜構造を維持しているので冷陰極用導体層のエッチング加工が困難である。

【0060】また、薄層3bと薄層3aとの厚さの比は、薄層3b/薄層3aが1/99~1/2程度、好ましくは1/50~1/3であることが好ましい。また、積層数は、各々5~30層程度とすればよく、最下層は冷陰極基材4の構成元素からなる薄層3aとすればよい。

【0061】成膜時のTiC等の薄層3bは膜厚が薄いため、表面を全面にTiC等が被覆した連続構造ではなく、島状構造となっており、しかもTiC等は非晶質と微結晶が混在するいわゆる微結晶の状態である。このことは断面TEMにより確認することができる。

【0062】スパッタリング条件等により、結晶性の良好な導電性微粒子8の構成成分の薄層3bを得ることができるが、通常は成膜後冷陰極用導体層3に対し前述の熱処理を行うことが好ましい。このような熱処理により、TiC等の導電性微粒子材料の結晶性が向上し、導電性微粒子8の分散性が向上する。熱処理方法や条件等については前記と同様である。熱処理後の冷陰極用導体層3は断面TEM観察によれば、図13に示されるように、Ni等の冷陰極基材4中にTiC等の導電性微粒子8がほぼ均一に分散した構造に変化しており、しかもそれぞれのTiC等の微粒子は前記粒径範囲の結晶であることが確認される。また、TiC等の導電性微粒子材料の結晶性の向上は、X線回折分析法によっても確認できる。

14

【0063】このようにして冷陰極用導体層3を形成した後の工程は、図1のものを作製する時とはほぼ同様である。

【0064】まず、Ni等の冷陰極基材4とTiC等の導電性微粒子8とから構成される冷陰極用導体層3の上の冷陰極に相当する部分に、レジスト5を設けた後、硝酸-リン酸系等のエッチング液を用いたウェットエッチングで、冷陰極導体層3を冷陰極10に加工し、さらに絶縁層2をBHF等のエッチング液によりウェットエッチングする。このときレジストはそのままにして除去しない。この工程によってできた構造が図14に示される。なお、冷陰極用導体層3を冷陰極10に加工するには、上記のウェットエッチングにかえて、リアクティブイオンエッチング(RIE)等のドライエッチングによってもよい。

【0065】さらに図15に示されるように、全面に所定の厚さのSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜14aと、ゲート電極用の所定の厚さの所定材料の膜7aを蒸着法等によりこの順序で成膜し、同時にSiO<sub>2</sub>等のゲート絶縁層14bと、ゲート電極7bを形成する。

【0066】この場合レジスト5の上には不要なSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜14aおよび不要なCr等のゲート電極と同材料の膜7aが存在するので、この次に、不要なSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜14aおよび不要な膜7aをレジスト5からリフトオフして図10に示される冷陰極電子源素子を作製する。この際、冷陰極電子源素子アレイの構造としては、例えば図16に示すものがある。

【0067】本発明の冷陰極電子源素子は図19に示される構造とすることができる。図19に示される冷陰極電子源素子は、図10に示されるものと、冷陰極10が絶縁層を介することなく直接絶縁性基板1に配置されている点を除けば同様の構成のものである。

【0068】以上の冷陰極電子源素子はいわゆる横型エミッタと呼ばれる構造である。この他、本発明では、縦型エミッタ構造としてもよい。縦型エミッタは、横型エミッタよりも単位面積当たりの素子数が多い高密度素子とすることが可能であり、フラットパネルディスプレイなどのようにX-Yマトリックス配線を要するデバイスへの応用が比較的簡易なプロセスで実現できる。

【0069】図20に示される冷陰極電子源素子は冷陰極40と、それを取り囲むゲート電極7bとを有するものであり、図示例は冷陰極40の外形形状、ゲート電極7bの内周形状とも円形である。この構造のときにも本発明ではエミッタをコーン状に微細加工する必要がないというメリットがある。この素子は、図21~図25の工程に従って作製される。まず、図21に示されるように、ガラス基板1上にエミッタ用配線層32を堆積した後、従来のフォトリソグラフィ技術により所定の配線パターンに加工する。次に図22に示されるように、エミッタ用配線層32の表面に、導電性スペーサ層36を

15

形成し、さらに冷陰極用導体層 33 を交互スパッタリングにより堆積する。その後、この冷陰極用導体層 33 を熱処理する。これにより冷陰極用導体層 33 中の導電性微粒子の材料は、図 22 に示されるような島状構造 33b から図 23 に示されるような微粒子分散構造に変化し、導電性微粒子 38 が形成される。これとともに冷陰極用導体層 33 中の冷陰極基材 33a は結晶性の増した冷陰極基材 34 に変化し、導電性微粒子 38 が冷陰極基材 34 に分散した冷陰極用導体層 40 が形成されることとなる。

【0070】その後、図 24 に示されるように所定の素子領域の冷陰極用導体層 40 表面に、円形のレジストパターン 35 をフォトリソグラフィ技術により形成し、冷陰極用導体層 40 をエッチング加工する。そして、例えばドライエッチング法によりスペーサ層 36 を加工し、図 24 に示される構造を形成する。さらに、図 25 に示されるように、ゲート絶縁層 14b およびゲート電極 7b を形成するために、蒸着法等によりゲート絶縁層 14b と同じ材料の膜およびゲート電極 7b と同じ材料の膜をこの順番で全面に成膜する。ここでレジスト 35 上には不要な膜 14a および膜 7a が存在しているので、これをレジスト剥離液に浸漬し、レジストおよび不要な膜 14a、7a を除去する。これにより図 20 に示される冷陰極電子源素子が作製される。さらにその後、ゲート電極層 7b およびゲート絶縁層 14b をフォトエッチング加工し、例えば図 26 に示されるようなゲート配線パターンを形成する。

【0071】本発明の冷陰極電子源素子は、以上の例に限らず、種々のものであってよい。

【0072】本発明の冷陰極電子源素子の適用例を図 27 に示す。図 27 には、絶縁性基板 1 上に冷陰極 10 とゲート絶縁層 14b を介してゲート電極 7b とを有する冷陰極電子源素子を、フラットパネルディスプレイ用の電子源として用いたものが示されている。図示のように、冷陰極 10 とゲート電極 7b とに電圧を印加することにより冷陰極 10 表面に電界が集中し、電子 e の放出が起きる。電子 e はゲート電極 7b の作用によりその放出量が適正に制御された状態で、蛍光物質層 31 を表面に担持したアノード 30 に達する。そして、このときの電子の作用により蛍光物質層 31 が発光する。このほか、本発明の冷陰極電子源素子は、高周波用増巾器、スイッチング素子等にも適用することができる。

#### 【0073】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

図 1 に示される冷陰極電子源素子を図 2～図 6 の工程に従って作製した。まず、図 2 に示されるように、ガラス製の絶縁性基板 1 (1.1mm 厚)の表面に、スパッタリング法を用いて SiO<sub>2</sub> の絶縁層 2 を 1μm の厚さに成

16

膜した。次に、反応性イオンプレーティング法により、図 3 に示されるように、導電性微粒子 8 としての TiC 粒子が冷陰極基材 4 としての Ni 中に微細分散した薄膜を厚さを 0.3μm に成膜し冷陰極 10 とした。

【0074】反応性イオンプレーティングは、基板温度 400℃、蒸着源として Ni-50%Ti 合金を電子ビーム加熱し、C 源として C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを 0.11Pa で導入し、イオン化するためのプローブ電流は 2A、基板ハース間のバイアス電圧は 2kV とした。

【0075】次に、図 4 に示されるように、冷陰極 10 上にレジスト 5 を設けた後、冷陰極 10 に対してフォトリソプロセスによる図 7 のパターンニングを行い、さらに硝酸-リン酸系のエッチング液を用いてウェットエッチングを行って成形し、さらに、絶縁層 2 を BHF によりウェットエッチングした。このとき冷陰極 10 上のレジスト 5 はそのまま除去しなかった。さらに、図 5 に示されるように、全面に Cr 膜 6 およびゲート電極 7 としての Cr 膜を蒸着法により 0.3μm の厚さに形成した。この後、図 6 に示すように、レジスト 5、Cr 膜 6 を剥離液によって除去した。

【0076】このようにして、図 1 の冷陰極電子源素子を得た。冷陰極 10 とゲート電極との距離 d は約 0.7μm とした。また、冷陰極における TiC 粒子の平均粒径は XRD の TiC (200) 面ピークから 5nm 程度、TEM 写真からの一次粒子の平均粒径は 5nm 程度であった。また、TiC 粒子の Ni マトリックスに対する割合は 25 体積%程度であった。なお、TiC の仕事関数は 3.53eV、Ni の仕事関数は 4.50eV である。

【0077】この冷陰極電子源素子について、電子放出のための駆動電圧を調べたところ、ゲート電圧 20V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動は 5% 以下であった。従来の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧 80V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動が 20～40% 程度であったのに対し、大巾な特性の改善がみられたことになる。

【0078】これは、仕事関数が低く、吸着ガス等による影響を受けにくい非常に化学的に安定な TiC を微細な導電性微粒子 8 として形成できたこと、また、導電性マトリックスである冷陰極基材 4 に対して分散含有させ、かつ、冷陰極基材 4 の表面に露出ないし突出させた導電性微粒子 8 を高密度に形成できたので、低電圧から電子放出が起こり、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出特性を得ることができたものと考えられる。

【0079】さらに、導電性微粒子 8 自体は化学的に安定であるので、エッチング等の微細加工プロセスを施すことが困難であるが、冷陰極基材 4 をエッチングすることで容易に冷陰極電子源素子を形成できる。

【0080】この際、導電性微粒子 8 の粒径が小さく、露出ないし突出状態にあるために、冷陰極 10 の端部を

17

特に尖鋭に形成する必要がなくなり、製造プロセスが技術的に簡易化されることになり、歩留まりの向上を図ることにもなる。

#### 【0081】実施例2

実施例1と同様に基板上にSiO<sub>2</sub>層を形成した後、図8に示されるスパッタリング装置を用いて、Ni中にTiC粒子を微細分散させた薄膜(0.3μm厚)を同時スパッタリング法により形成した。同時スパッタリングは、Ni製のターゲット(厚さ3mm、直径8インチ)11にTiチップ12を載置して行った。Tiチップは10mm×10mm×1mmの大きさのものを4個用いた。真空度は0.5Pa、雰囲気はエチレンガス(3sccm)+アルゴンガス(47sccm)とし、電源13のRFパワーは1kW、基板温度は200℃とした。このときアノード側に-200Vのバイアス電圧を印加した。

【0082】このように冷陰極用導体層を形成した後、実施例1の場合と同様、冷陰極をフォトリソプロセスおよびリン酸-硝酸系エッチング液によるウェットエッチングにより成形し、さらに、SiO<sub>2</sub>をBHFエッチング液によりウェットエッチングした。さらにこの上から、垂直入射の条件でゲート電極用のCr膜を0.3μmの厚さに蒸着した。この後、実施例1の場合と同様、レジストおよびこのレジスト上の不用のCr膜を剥離液により除去し冷陰極電子源素子を得た(図1)。冷陰極10とゲート電極との距離は実施例1と同様とした。冷陰極におけるTiC粒子の平均粒径はXRDの結果から1nm程度、TEM写真からの一次粒子の平均粒径は1nm程度であった。また、TiC粒子のNiマトリックスに対する割合は5体積%であった。

【0083】この冷陰極電子源素子について、実施例1と同様に特性を調べたところ、従来の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧80V付近から電子放出が確認され、放出電流変動が20~40%程度であったのに対し、上記の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧40V付近から電子放出が確認され、放出電流変動は5%以下であった。

【0084】これは、仕事関数が低く、吸着ガス等による影響を受けにくい非常に化学的に安定なTiCを微細な導電性微粒子8として形成でき、しかも、導電性マトリックスである冷陰極基材4に対して分散含有させ、かつ、冷陰極基材4の表面に露出ないし突出させた導電性微粒子8を高密度に形成できたので、低電圧から電子放出が起り、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出特性を得ることができたものと考えられる。さらに、導電性微粒子8自体は化学的に安定なため、エッチング等の微細加工プロセスを施すことが困難であるが、冷陰極基材4をエッチングすることで、容易に冷陰極電子源素子を形成できる。この際、導電性微粒子8の粒径が小さく、露出ないし突出状態にあるために、冷陰極10の端部を特に尖鋭に形成する必要

18

がなくなり、製造プロセスが技術的に簡易化されることになり、歩留まりの向上を図ることにもなる。

【0085】なお、上記の素子において、TiチップのかわりにTiCチップを用いるほかは同様に素子を作製した。また、エチレンガスのかわりにメタンガス、プロパンガス、アセチレンガスを用いて同様に素子を作製した。これらのいずれの素子においても上記と同様に良好な特性を示した。

#### 【0086】実施例3

実施例1と同様に、基板1上にSiO<sub>2</sub>層を形成した(図2)。次に、図8のスパッタリング装置を用い、図9に示されるように、Ni-Ti-C系非晶質合金薄膜(TiCを含有する非晶質Ni基合金薄膜)の冷陰極用導体層9を反応性同時スパッタリング法により0.3μm厚に形成した。同時スパッタリングは、Niターゲット(厚さ3mm、直径8インチ)11上にTiチップ12を載置して行った。Tiチップ12は、大きさ10mm×10mm×1mmのものを50個用いた。基板温度は室温(20℃程度)とし、圧力1Pa、雰囲気はArガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスをそれぞれ流量45sccm、5sccmで導入するものとし、電源13のRFパワーは1kWとした。

【0087】続いて、前記冷陰極用導体層薄膜の熱処理を行った。この場合、抵抗加熱ヒーターを用いて500℃、真空中にて2時間保持した。その後、実施例1と同様にして、図1に示すような冷陰極電子源素子を得た。

【0088】上記において、冷陰極用導体層9の熱処理前後におけるXRD(CuKα λ=1.5418、フィルタ:モノクロメーター)の結果を図28に示す。図28の結果から明らかなように、熱処理前、すなわち冷陰極用導体層の成膜後においては40°付近に非晶質を示すハローがみられる。25°付近のハローは、基板のガラスを示している。これに対し、熱処理後においては、TiCおよびNiのX線回折ピークがみられた。従って、熱処理を施すことによって、図3に示されるような導電性微粒子8としてのTiC粒子が冷陰極基体4であるNi中に微細分散した構造の冷陰極が形成されていると考えられる。

【0089】上記の素子における冷陰極10とゲート電極との距離dは実施例1と同じであった。また冷陰極におけるTiC粒子の平均粒径はXRDの結果から3nm程度、TEM写真から一次粒子の平均粒径は3nm程度であった。またTiC粒子のNiマトリックスに対する割合は25体積%であった。

【0090】この冷陰極電子源素子について、実施例1と同様に特性を調べたところ、従来の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧80V付近から電子放出が確認され、放出電流変動が20~40%であったのに対し、上記の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧30V付近から電子放出が確認され、放出電流変動は5%以下であった。これは、仕事関数が低く、吸着ガス等による影響を

19

受けにくい非常に化学的に安定なTiCを微細な導電性微粒子8として形成できたこと、また、冷陰極基材4に対して分散含有させ、かつ、導電性マトリックスである冷陰極基材4の表面に露出ないし突出させた導電性微粒子8を高密度に形成できたことにより、低電圧から電子放出が起こり、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出特性を得ることができたものと考えられる。また、導電性微粒子8自体は化学的に安定なため、エッチング等の微細加工プロセスを施すことが困難であるが、冷陰極基材4をエッチングすること

#### 【0091】実施例4

図10に示される冷陰極電子源素子を図11～図15の工程に従って作製した。まず、図11に示されるように、実施例1と同じガラス製の絶縁性基板1の表面に、スパッタリング法を用いてSiO<sub>2</sub>の絶縁層2を200nmの厚さに形成した。次に、前記絶縁層2の表面に図17に示されるスパッタリング装置を用いて、Ni膜とTiC膜をこの順で交互に積層し、Ni/TiC交互堆積層よりなる冷陰極用導体層3を成膜した(図12)。このNi/TiC交互堆積スパッタリングでは、図17に示されるように、Niターゲット15とTiターゲット16を用い、アルゴンによるNi膜のスパッタリングとアルゴンとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>によるTiの反応性スパッタリングを交互に同一真空容器中で行った。

【0092】Ni膜の場合、ターゲット15は厚さ3mm、直径8インチの純度99.9%以上のNiを使用し、基板温度250℃、圧力0.5Pa、Arガス流量50sccm、電源14のRFパワーは1kW、アノード側をグラウンドに接地の条件で、1層当たり30nmの厚さに堆積した。

【0093】またTiC膜の場合、ターゲット16は厚さ3mm、直径8インチの純度99.9%以上のTiを使用し、基板温度300℃、圧力0.5Pa、Arガス流量47sccm、アセチレンガス流量3sccm、電源17のRFパワー1kW、基板側に-200Vのバイアス電圧を印加し、1層当たり5nmの厚さに堆積した。

【0094】なお、Ni膜とTiC膜の膜厚の制御は、予めそれぞれの1μm程度の単層膜をNi/TiC交互堆積層のNi膜およびTiC膜を成膜するときと同じ条件で成膜し、膜厚と成膜時間から予め成膜速度を算出して、その成膜速度から30nm(Ni)と5nm(TiC)になる成膜時間を算出してそれぞれの成膜時間とすることにより行った。前記条件によりNi、TiCをそれぞれ10層ずつ交互に積層して、図3に示されるNi/TiC交互堆積層の冷陰極用導体層3(全体厚約350nm)

20

を成膜した。

【0095】Ni/TiC交互堆積層の冷陰極用導体層3を形成した後に、冷陰極用導体層3を基板とともに熱処理した。熱処理は、真空中にて抵抗加熱ヒーターを用いて500℃の処理温度で、2時間保持することによった。

【0096】次に、Niの冷陰極層基材4中にTiCの導電性微粒子8を分散した冷陰極用導体層3上の冷陰極相当部分にレジスト5を設けた後、硝酸-リン酸系エッチング液を用いたウェットエッチングで、冷陰極導体層3を冷陰極10に加工し、さらに絶縁層2をBHFエッチング液によりウェットエッチングした。このときレジストはそのままにして除去しなかった。この工程によってできた構造を図14に示す。そして、図15に示されるように、全面に厚さ500nmのSiO<sub>2</sub>膜と、ゲート電極用の厚さ300nmのCr膜を蒸着法によりこの順序で成膜し、SiO<sub>2</sub>膜よりなるゲート絶縁層14bと、Cr膜よりなるゲート電極7bを形成した。この場合レジスト5の上には不要なSiO<sub>2</sub>膜14aおよび不要なCr膜7aが存在するので、この次に、不要なSiO<sub>2</sub>膜14aおよび不要なCr膜7aをレジスト5からリフトオフすることにより図10に示した冷陰極電子源素子を作製した。図16に上記の冷陰極電子源素子アレイの構造を示す。

【0097】上記において、成膜後(熱処理前)と熱処理後における冷陰極用導体層3のTEM観察を行った。成膜時のTiC薄膜は、膜厚が5nmと非常に薄いため、表面を全面にTiCが被覆した構造ではなく、島状構造となっており、しかも非晶質と微結晶が混在する、いわゆる微結晶TiCの状態であることがわかった。これに対し、熱処理後においては、Niの冷陰極基材4中にTiCの導電性微粒子8がほぼ均一に分散した構造に変化しており、しかもそれぞれの前記TiC微粒子は平均粒径約5nmの単結晶であった。

【0098】このような結晶性の向上は、XRDの結果からも確認できた。また、XRDの結果から求めたTiC微粒子の粒径は5nm程度であった。上記の素子における冷陰極10とゲート電極との距離dは0.4μmとした。またTiC粒子のNiマトリックスに対する割合は約15体積%であった。

【0099】この冷陰極電子源素子について、特性を調べたところ、上記の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧5V付近から電子放出が確認され、放出電流変動は5%以下であった。また、10000チップ当たり40mAの放出電流を長時間安定して得ることができた。これに対し、従来のMo冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧80V付近から電子放出が確認され、放出電流変動が20～40%であった。また、得られる最大放出電流は10000チップ当たり10mA程度であった。

【0100】これは、仕事関数が低く、吸着ガス等によ

21

る影響を受けにくい非常に化学的に安定で微細な導電性微粒子 8 として形成できたこと、また、冷陰極基材 4 に対して分散含有させ、かつ、冷陰極基材 4 の表面に露出ないし突出させた導電性微粒子 8 を高密度に形成できたことにより、低電圧から電子放出が起こり、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出特性を得ることができたものと考えられる。また、導電性微粒子 8 自体は化学的に安定なため、エッチング等の微細加工プロセスを施すことが困難であるが、冷陰極基材 4 をエッチングすることで、容易に冷陰極電子源素子を形成できる。この際、導電性微粒子 8 の粒径が小さく、露出ないし突出状態にあるために、冷陰極 10 の端部を特に尖鋭に形成する必要がなくなり、製造プロセスが技術的に簡易化されることになり、歩留まりの向上を図ることにもなる。

#### 【0101】実施例 5

実施例 4 の冷陰極電子源素子の冷陰極用導体層 3 を以下のようにしたサンプル No. 1、No. 2 を作製した。まず、サンプル No. 1 では、Ni 膜 (20 nm 厚) と TiC 膜 (10 nm 厚) とをこの順で各 10 層ずつ交互積層した。この場合、実施例 4 と同じ図 17 に示されるスパッタリング装置を用いて形成した。スパッタリング条件等は実施例 4 と同様とした。

【0102】次に、サンプル No. 2 では、Ni 膜 (20 nm 厚) と TiC 膜 (5 nm 厚) とをこの順で各 10 層ずつ交互積層した。この場合、図 17 に示されるスパッタリング装置において基板 1 側にもシャッターを配置した二重シャッター方式の装置を用いて形成した。その他のスパッタリング条件等は実施例 4 と同様とした。

【0103】上記サンプル No. 1、No. 2 についての XRD の結果を図 29 に示す。

【0104】図 29 の結果から、二重シャッター方式のスパッタリング装置を用いて成膜する方が TiC、Ni の結晶性が向上することがわかる。これは、基板 1 側にもシャッターを配置する方が、基板 1 に対する非晶質 C 等の堆積などが抑制されるためと考えられる。

#### 【0105】実施例 6

実施例 4 の冷陰極電子源素子において、冷陰極 10 と基板 1 との間に SiO<sub>2</sub> の絶縁層を介在させないものとしたほかは同様にして、図 19 に示されるような冷陰極電子源素子を得た。この素子の製造方法は実施例 4 に準じた。冷陰極用導体層 3 は、図 17 に示されるスパッタリング装置を用い、まずガラス基板 (商品名 Corning # 7059 : コーニング社製 : 0.7 mm 厚) 上に直接 Ni 膜を形成し、さらに TiC 膜と Ni 膜とを交互に積層することによって形成した。積層数は Ni 膜が 11 層、TiC 膜が 10 層となるようにし、Ni 膜の膜厚は 20 nm、TiC 膜の膜厚は 5 nm とした。ただし、スパッタリングは、図 17 において基板 1 側にもシャッターを配置した二重シャッター方式の装置を用い、TiC 膜は、基板温

22

度 300℃、圧力 0.5 Pa、Ar ガス流量 46 sccm、アセチレンガス流量 4 sccm、電源 17 の RF パワー 1 kW とし、アノード側接地の条件で成膜した。また Ni 膜は、アセチレンガスを導入しない他はこの条件と同じ条件で成膜した。

【0106】このようにして冷陰極用導体層 3 (全体厚 270 nm) を形成した後、冷陰極用導体層を基板とともに熱処理した。熱処理は、真空中にて抵抗加熱ヒーターを用いて 500℃で行い、この温度に 1 時間保持した。

【0107】その後、実施例 4 と同様にして、冷陰極電源素子を得た。ただし、ゲート電極の材料には Mo を用いた。

【0108】また、成膜後 (熱処理前) と熱処理後における TEM 写真を図 30 (成膜後)、図 31 (熱処理後) にそれぞれ示す。これらの TEM 写真は、冷陰極用導体層 3 と同条件にて Ni (40 nm) / TiC (5 nm) / Ni (40 nm) の積層膜 (全体厚約 85 nm) を形成した TEM 観察用サンプルから得たものである。

【0109】これらの図から明らかなように、熱処理前においては、多結晶の Ni 上にアイランド状に堆積した TiC が白く写っている。TiC は非晶質と微結晶が混在しており、いわゆる微結晶 TiC の状態である。熱処理後においては、Ni が多少結晶成長し、しかもその粒界が幅広くなっており、この粒界中に TiC 微粒子が存在すると思われる。この結果、TiC の結晶性および分散性が飛躍的に向上し、熱処理後の冷陰極用導体層 3 は、図 13 に示すような構造に変化したものと考えられる。

【0110】また、図 32 に冷陰極用導体層 3 の熱処理前後の XRD の結果を示す。これより、熱処理によって、Ni および TiC のピーク強度が増すことがわかり、結晶性が向上することが示される。

【0111】上記の素子における冷陰極 10 とゲート電極との距離 d は 1.0 μm とした。また、冷陰極における TiC 粒子の平均粒径は、XRD の結果から 5 nm 程度、TEM 写真から一次粒子の平均粒径は 5 nm 程度であった。また TiC 粒子の Ni マトリックスに対する割合は約 20 体積%であった。

【0112】上記の冷陰極電源素子について特性を調べた。結果を図 33 および図 34 に示す。図 33 は、ゲート電圧 (Vg) と放出電流 (Ie) との関係を示すグラフであり、放出電流は 10 万チップ当たりものである。また、図 34 はファウラー・ノルドハイム (Fowler-Nordheim) プロット (F-N プロット) である。

【0113】これらの結果より、本発明の冷陰極電源素子は、4 V 付近のゲート電圧で電子放出が確認され、低電圧での駆動が可能であることがわかる。

#### 【0114】実施例 7

実施例 6 の冷陰極電子源素子において、冷陰極 10 形成のための冷陰極用導体層 3 を Ti 膜と TiC 膜との交互

23

積層膜としたほかは、同様にして冷陰極電子源素子（図 19 参照）を得た。冷陰極用導体層 3 は、図 18 に示される T i ターゲット 21（実施例 4 におけるものと同じ）を設置したスパッタリング装置を用いて形成した。この場合、基板 1 に直接 T i 膜（20nm 厚）を形成し、さらにこの上に T i C 膜（5nm 厚）を形成し、積層数は実施例 6 と同様にした。T i 膜の成膜条件は、実施例 6 の N i 膜に準じ、T i C 膜の成膜条件は実施例 6 と同様に行った。

【0115】このようにして、冷陰極用導体層 3（全体厚 270nm）を形成した後、冷陰極導体層 3 を基板とともに熱処理した。熱処理は、実施例 6 と同条件で行った。その後、実施例 6 と同様にして、冷陰極電源用素子を得た。ただし、冷陰極用導体層 3 を冷陰極 10 に加工する際には、ウェットエッチングは用いず、リアクティブイオンエッチング（R I E）を用いた。このときの R I E 条件は圧力 15Pa、C F<sub>4</sub> 流量 40sccm、O<sub>2</sub> 流量 10sccm、R F パワー 500W、基板温度 30℃とした。

【0116】上記において、成膜後（熱処理前）と熱処理後における冷陰極用導体層 3 について、それぞれ、T E M 観察および X R D 測定を行った。この結果は、実施例 6 と同様の傾向を示し、熱処理により、T i C の分散性および結晶性が向上することがわかった。従って、熱処理後の冷陰極用導体層 3 は、図 13 に示されるような構造になっていると考えられる。

【0117】上記の素子における冷陰極 10 とゲート電極との距離 d は 0.7μm とした。また、冷陰極における T i C 粒子の平均粒径は、X R D の結果から 5nm 程度、T E M 写真から一次粒子の平均粒径は 5nm 程度であった。また T i C 粒子の T i マトリックスに対する割合は約 20 体積%であった。なお、T i の仕事関数は 3.95eV である。

【0118】上記の冷陰極電源用素子について実施例 6 と同様に特性を調べたところ、実施例 6 と同様の良好な結果が得られた。

#### 【0119】実施例 8

実施例 6 の冷陰極電子源素子において、冷陰極 10 形成のための冷陰極用導体層 3 を M o 膜と T i C 膜との交互積層膜としたほかは、同様にして冷陰極電子源素子（図 19 参照）を得た。冷陰極用導体層 3 は、実施例 6 で用いたスパッタリング装置において N i ターゲットのかわりに M o ターゲット（M o の純度 99.9% 以上、大きさは同じ）を設置するほかは同構成の装置を用いて形成した。この場合、基板 1 に直接 M o 膜（20nm 厚）を形成し、さらにこの上に T i C 膜（5nm 厚）を形成し、積層数は実施例 6 と同様にした。M o 膜の成膜条件は、実施例 6 の N i 膜に準じ、T i C 膜の成膜条件は実施例 6 と同様に行った。

【0120】このようにして、冷陰極用導体層 3（全体

24

厚 270nm）を形成した後、冷陰極導体層 3 を基板とともに熱処理した。熱処理は、実施例 6 と同条件で行った。その後、実施例 7 と同様にして、冷陰極電源用素子を得た。

【0121】上記において、成膜後（熱処理前）と熱処理後における冷陰極用導体層 3 について、それぞれ、T E M 観察および X R D 測定を行った。この結果は、実施例 6 と同様の傾向を示し、熱処理により、T i C の分散性および結晶性が向上することがわかった。従って、熱処理後の冷陰極用導体層 3 は、図 13 に示すような構造になっていると考えられる。

【0122】上記の素子における冷陰極 10 とゲート電極との距離 d は 0.7μm とした。また、冷陰極における T i C 粒子の平均粒径は、X R D の結果から 5nm 程度、T E M 写真から一次粒子の平均粒径は 5nm 程度であった。また T i C 粒子の M o マトリックスに対する割合は約 20 体積%であった。なお、M o の仕事関数は 4.3eV である。

【0123】上記の冷陰極電源用素子について実施例 6 と同様に特性を調べたところ、実施例 6 と同様の良好な結果が得られた。

#### 【0124】実施例 9

図 20 に示される冷陰極電子源素子を図 21～図 25 の工程に従って作製した。まず、21 に示されるように、厚さ 1.1mm のガラス基板の上にエミッタ用配線層 32 としての A l 膜を、スパッタリング法にて 0.3μm の厚さに堆積した後、従来のフォトリソグラフィ技術により所定の配線パターンに加工した。

【0125】次に図 22 に示されるように、エミッタ用配線層 32 の表面に、スペーサ層 36 および冷陰極用導体層 33 として、M o（厚さ 200nm）および N i / T a C をスパッタリングにより堆積した。上記スペーサ層 36 および冷陰極用導体層 33 の堆積には図 18 に示されるような二重シャッター方式のスパッタリング装置を使用し、M o、N i、T a の各ターゲットを配置して同一真空容器内で連続的に形成した。M o、N i、T a の各ターゲットとしてはいずれも純度 99.9% 以上、厚さ 3mm、直径 8 インチのものを使用した。

【0126】M o の成膜条件は基板温度 300℃、A r ガス流量 50sccm、圧力 0.5Pa、電源 17 の R F パワー 1kW とし、アノード側をグラウンドに接地するものとした。また N i / T a C 膜の場合、実施例 6 と同様の交互積層法により、N i 膜（20nm 厚）と T a C 膜（5nm 厚）とをこの順で、各々 11 層および 10 層交互に積層した。成膜条件は T i ターゲットが T a ターゲットに替わったこと以外は、実施例 6 と同じである。

【0127】このようにして冷陰極用導体層 33（全体厚 270nm）を形成した後、冷陰極用導体層を基板とともに熱処理した。熱処理は、真空中にて抵抗加熱ヒーターを用いて 500℃で行い、この温度にて 1 時間保持し

25

た。上記熱処理により冷陰極用導体層中のTaCは図22に示されるような島状構造33bから図23に示されるような微粒子分散構造に変化する。

【0128】上記において、成膜後（熱処理前）と熱処理後における冷陰極用導体層33および40についてそれぞれ、TEM観察およびXRD測定を行った。この結果は、Ni/TiC交互堆積層の場合と同様の傾向を示した。熱処理により、TaC結晶粒子の粒径は層厚とはほぼ同じ5nmとなり、分散性および結晶性が向上することが判明した。

【0129】その後図24に示されるように所定の素子領域の冷陰極用導体層40表面に、直径1μmの円形のレジストパターン35をフォトリソグラフィ技術により形成した。さらに硝酸—リン酸系エッチャントを用いて、熱処理した冷陰極用導体層40をエッチング加工した。次に、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>混合ガスによるドライエッチング法によりスペーサ層36を加工し、図24に示される構造を形成した。

【0130】その後、図25に示されるように、ゲート絶縁層14b（600nm厚）およびゲート電極7b（200nm）を形成するために、蒸着法によりSiO<sub>2</sub>およびCrをこの順番で全面に成膜した。ここでは、レジスト35上に不要なSiO<sub>2</sub>膜14aおよびCr膜7aが存在しているので、レジスト剥離液に浸漬し、レジストおよび不要なSiO<sub>2</sub>膜14a、Cr膜7aを除去して図20に示される冷陰極電子源素子を得た。さらにその後、ゲート電極層7bおよびゲート絶縁層14bをフォトリソ加工し、図26に示されるようなゲート配線パターンを形成した。なお、冷陰極40中におけるTaC粒子のNiマトリックスに対する割合は約20体積%であった。また、TaCの仕事関数は3.93eVである。

【0131】この冷陰極電子源素子について実施例6と同様に特性を調べたところ、実施例6と同様の良好な結果が得られた。

【0132】この他、実施例6～9において、Mo—TiN、Cr—LaB<sub>6</sub>等の種々の材質の組合せで同様に冷陰極を形成して、同様に特性を調べたところ同等の結果が得られた。

【0133】

【発明の効果】本発明によれば、低電圧で電子を引き出すことができるので高い放出電流が得られ、集積回路(IC)、薄膜トランジスタ(TFT)等による駆動が可能になり、デバイスの高性能化と低消費電力化が図れるとともに、通常のプロセスとエッチングにより冷陰極基材を加工でき、任意の形状を簡易に設定でき、素子の面積化が可能な冷陰極電子源素子を提供することができる。

【0134】好ましくは、導電性材料の粒子が冷陰極表面に突出ないし露出した状態で分散しているので、電界

26

の集中により低電圧で電子が引き出せるとともに、高い放出電流を得ることができる冷陰極電子源素子を提供することができる。

【0135】さらに好ましくは、導電性材料の粒子の平均粒径を小さくすることで、高い放出電流が得られるとともに、安定した放出電流特性を発揮する冷陰極電子源素子を提供することができる。

【0136】また熱処理により冷陰極を形成する方法では、冷陰極用導体層のエッチングによる加工性が向上するので、生産性の向上を図ることができる。

【0137】熱処理による場合、さらに導電性材料の結晶性が高まるため、低電圧で電子を引き出すことができるとともに安定した放出電流特性をもつ冷陰極電子源素子を提供することができる。

【0138】また、交互積層法によって冷陰極を形成する場合、導電性材料の粒子の粒径を導電性材料の粒子を構成する成分の薄層の膜厚で制御することができるので、電子引き出し電圧を低く制御できる結果、電子引き出し電圧が従来より1桁以上低く、安定で高い放出電流を有する冷陰極電子源素子を得ることができる。

【0139】さらに、導電性材料の粒子を構成する成分の薄層の厚さを所定の範囲に設定して、導電性材料の粒子を構成する成分の薄層を連続膜構造ではなく島状構造とすると、実質的に冷陰極基材中に導電性材料の粒子が分散した構造を形成することが可能となる。また、このため、冷陰極基材の材料のエッチャントにより容易に冷陰極基材をエッチング加工することが可能となるとともに、エッチング加工された断面に導電性材料の粒子突出ないし露出した構造を均一に再現性良く形成することができるので、低電圧で駆動可能かつ、安定して高い放出電流が得られる冷陰極電子源素子を歩留まり良く製造することができる。

【0140】そして、冷陰極導体層をさらに熱処理すると、冷陰極基材および導電性材料の粒子の結晶粒径が増大するとともに、冷陰極基材中に不純物として取り込まれた導電性材料の粒子を構成する成分および導電性材料の粒子中に不純物として取り込まれた冷陰極基材を構成する成分が結晶粒界に析出し、実質的に冷陰極基材中の導電性材料の粒子の分散性が高まる。このため、エッチングで冷陰極基材を形成する際に、ケミカルエッチングによるエッチングレートを増加させることができる。さらに、導電性材料の粒子の平均粒径が導電性材料の粒子を構成する成分の薄層の厚さ程度にそろっているので、広い面積にわたって均一な電子放出特性を有する冷陰極電子源素子を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の冷陰極電子源素子の一例を示す部分拡大斜視図である。

【図2】図1の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

27

【図 3】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 4】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 5】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 6】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 7】図 1 の冷陰極電子源素子のパターニングの一例を示す平面図である。

【図 8】本発明に用いる同時スパッタリング装置の一例を示す概略構成図である。

【図 9】図 1 の冷陰極電子源素子の冷陰極を熱処理によって形成する場合の製造工程を示す断面図である。

【図 10】本発明における冷陰極電子源素子の他例を示す断面図である。

【図 11】図 10 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 12】図 10 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 13】図 10 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 14】図 10 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 15】図 10 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 16】図 10 の冷陰極電子源素子アレイの一例を示す平面図である。

【図 17】本発明に用いる多元スパッタリング装置の一例を示す概略構成図である。

【図 18】本発明に用いる二重シャッター方式のスパッタリング装置の一例を示す概略構成図である。

【図 19】本発明における冷陰極電子源素子のさらに他の例を示す部分拡大斜視図である。

【図 20】本発明における冷陰極電子源素子のさらにまた他の例を示す切断端面図である。

【図 21】図 20 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 22】図 20 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 23】図 20 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 24】図 20 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す \*

【図 2】



28

\*断面図である。

【図 25】図 20 の冷陰極電子源素子の製造工程を示す断面図である。

【図 26】図 20 の冷陰極電子源素子のゲート配線パターンの一例を示す平面図である。

【図 27】本発明の冷陰極電子源素子の適用例の一例を示す断面図である。

【図 28】本発明における成膜後と熱処理後の冷陰極用導体層の X 線回折結果を示す図である。

10 【図 29】本発明における冷陰極用導体層の X 線回折結果を比較して示す図である。

【図 30】本発明における成膜後の冷陰極用導体層の TEM 写真である。

【図 31】本発明における熱処理後の冷陰極用導体層の TEM 写真である。

【図 32】本発明における成膜後と熱処理後の冷陰極用導体層の X 線回折結果を示す図である。

【図 33】本発明における冷陰極電子源素子のゲート電圧と放出電流の関係を示すグラフである。

20 【図 34】本発明における冷陰極電子源素子の F-N プロットを示すグラフである。

【図 35】従来の電子源の一例を示す部分斜視図である。

【図 36】従来の電子源の他の例を示す部分斜視図である。

【図 37】従来の電子源のさらに他の例を示す部分斜視図である。

【図 38】従来の電子源のさらに他の例を示す部分斜視図である。

30 【図 39】従来の電子源のさらにまた他の例を示す部分断面図である。

【図 40】従来の電子源のさらにまた他の例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

1 絶縁性基板

2 絶縁層

4、34 冷陰極基材

7、7b ゲート電極

8、38 導電性材料の粒子（導電性微粒子）

40 3、9、33 冷陰極用導体層

10、40 冷陰極

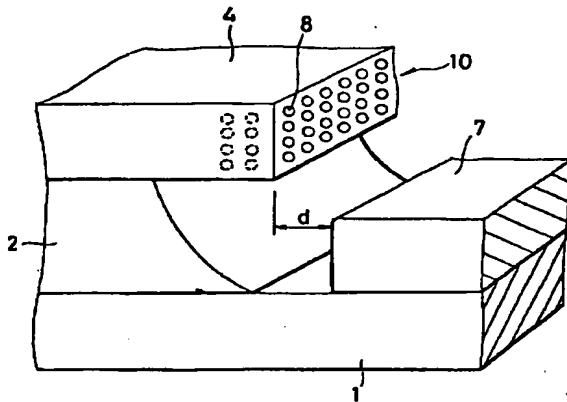
14b ゲート絶縁層

【図 11】

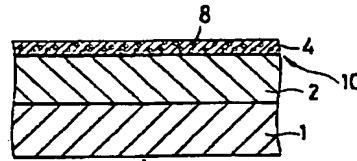




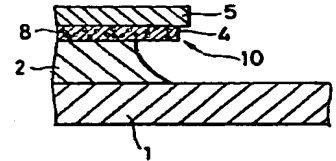
【図 1】



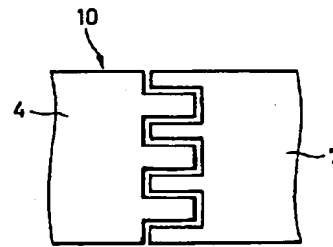
【図 3】



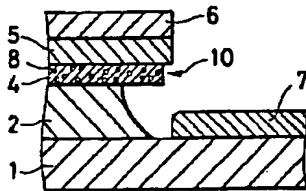
【図 4】



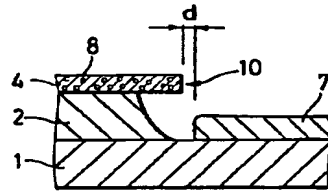
【図 7】



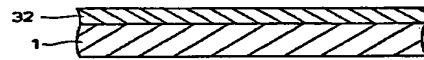
【図 5】



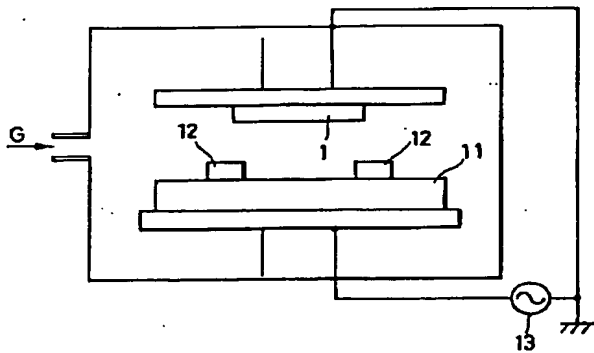
【図 6】



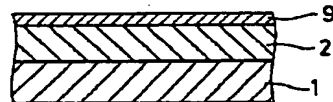
【図 2 1】



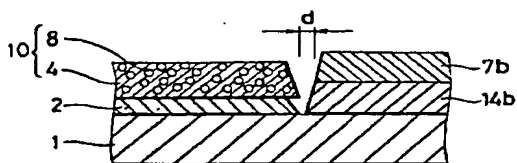
【図 8】



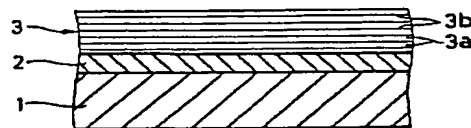
【図 9】



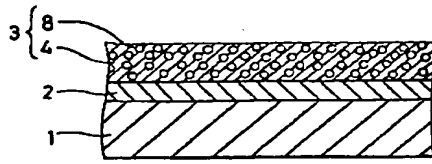
【図 10】



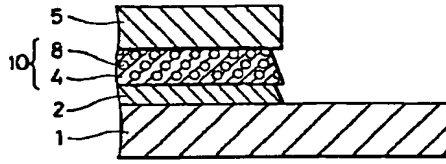
【図 12】



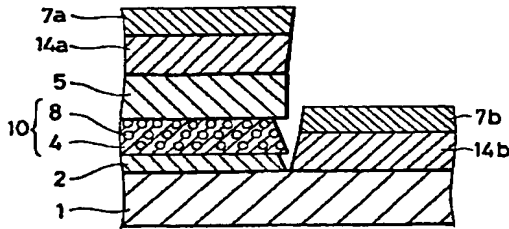
【図 13】



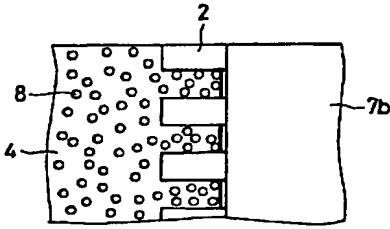
【図 14】



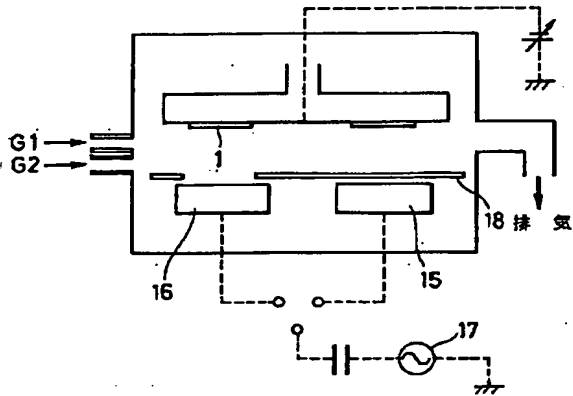
【図 15】



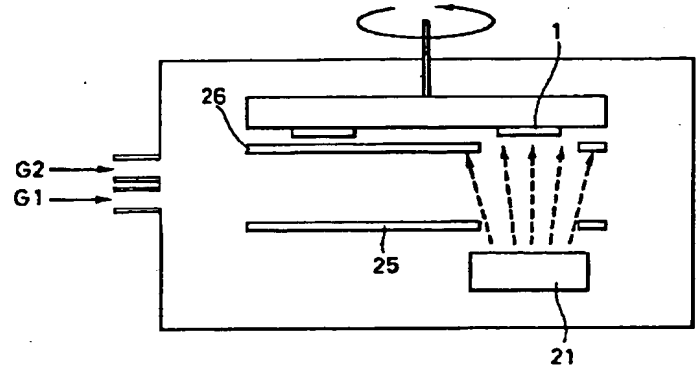
【図 16】



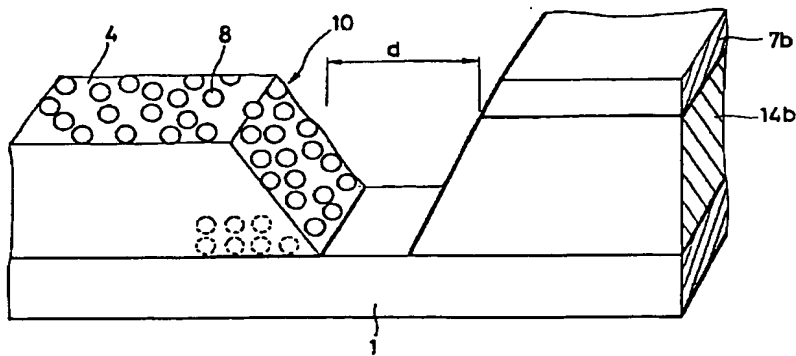
【図 17】



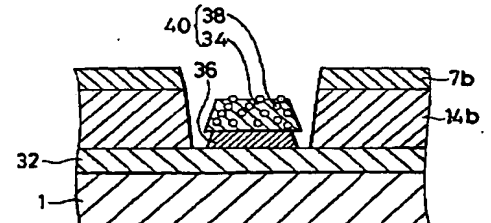
【図 18】



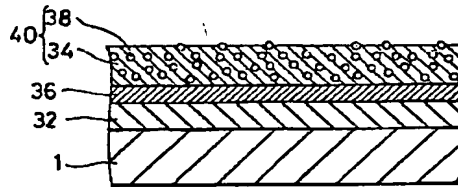
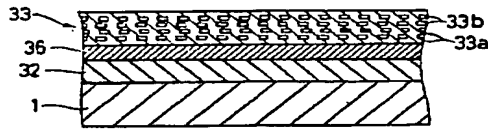
【図 19】



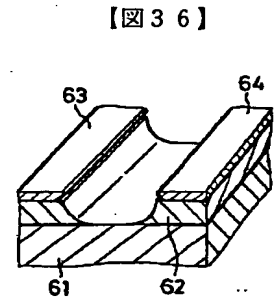
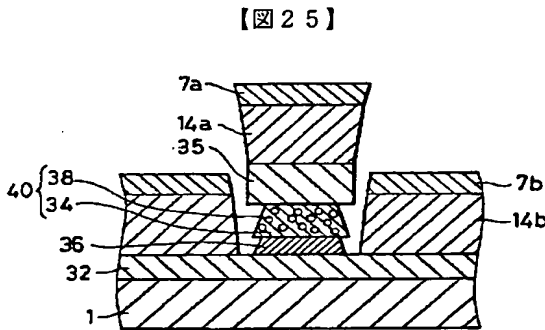
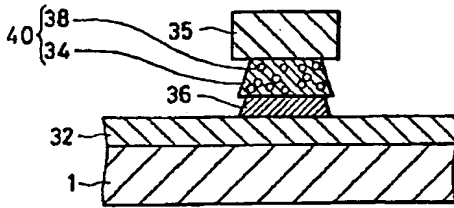
【図 20】



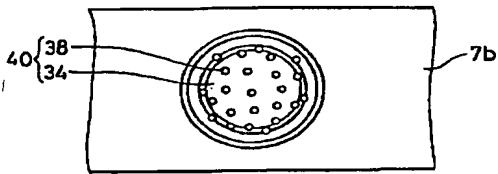
【図 23】



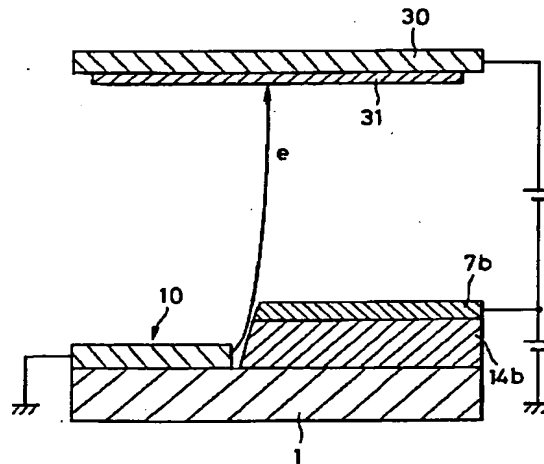
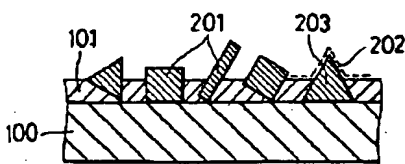
【圖 2 4】



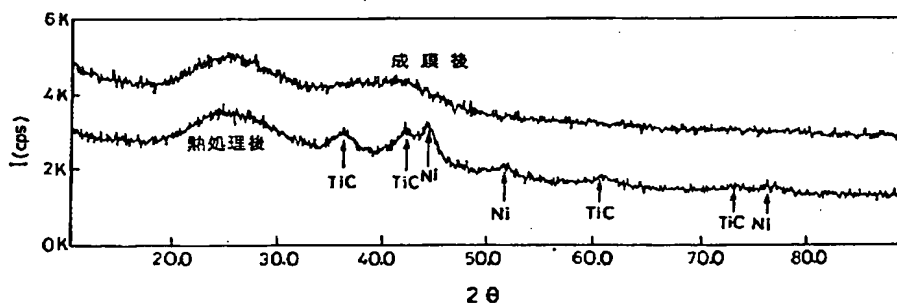
【图 2 6】



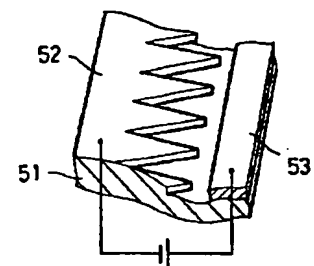
【图 3 9】



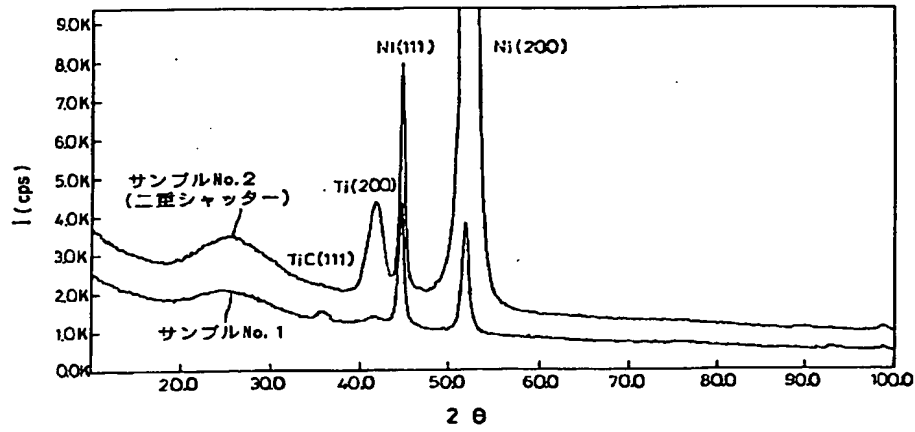
【圖 28】



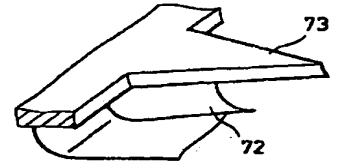
【図 3 5】



【図 29】

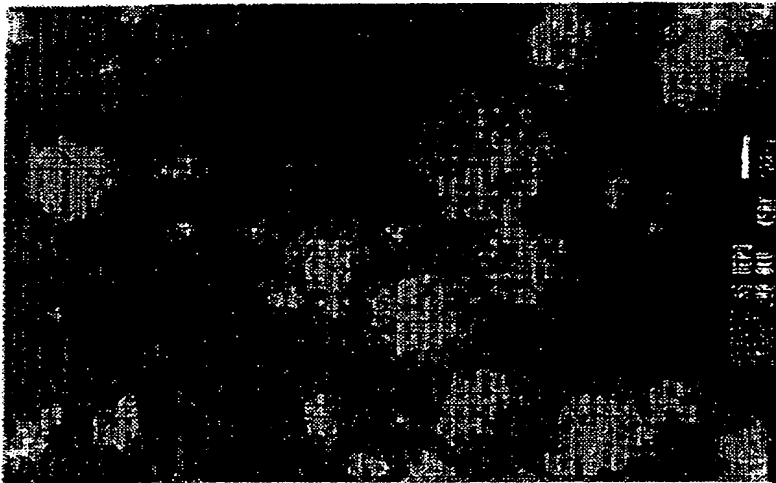


【図 38】



【図 30】

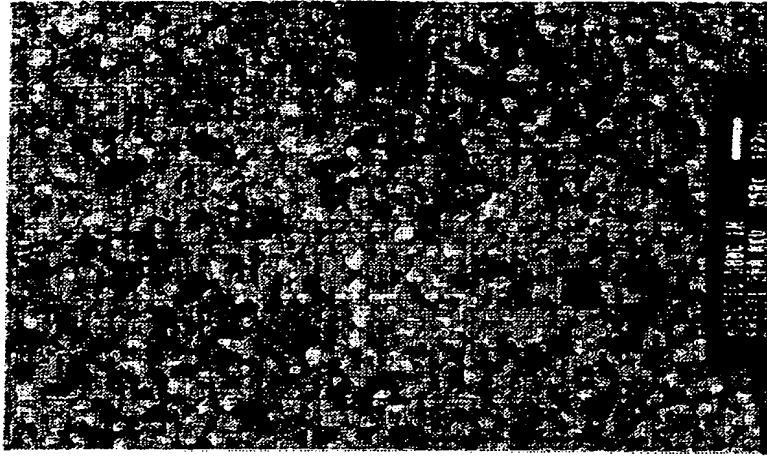
図面代用写真



写真

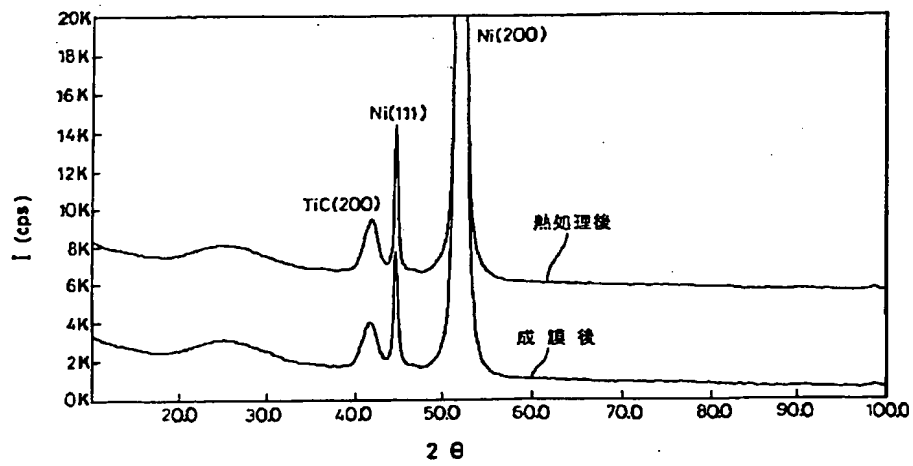
【圖 3 1】

圖面代用写真

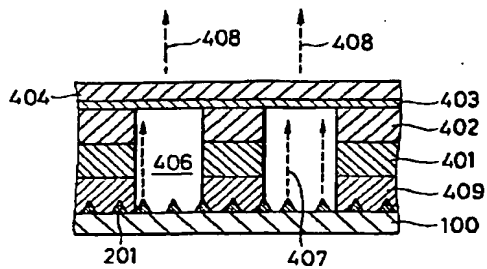


写真

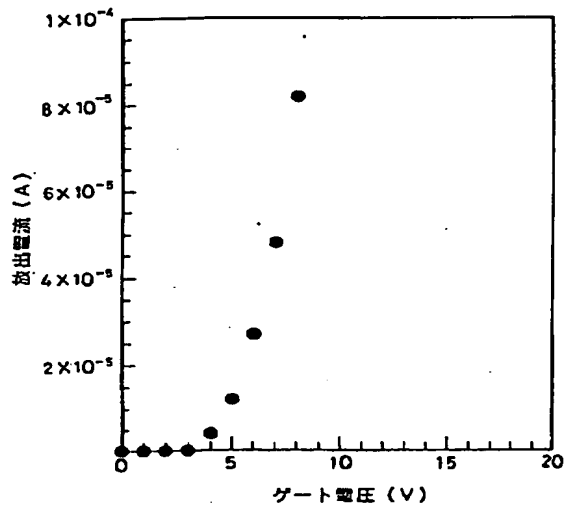
【圖 3 2】



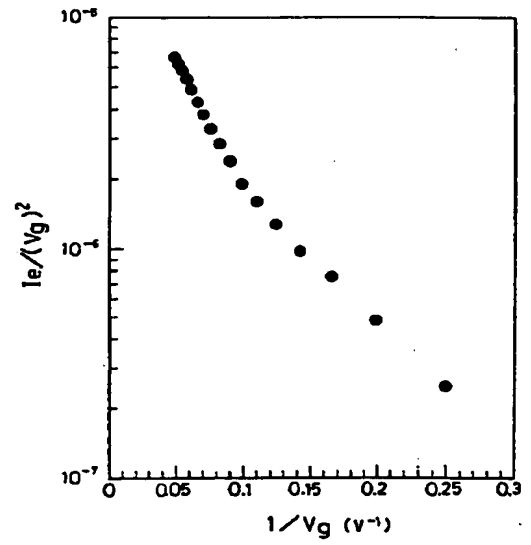
【圖 4 0】



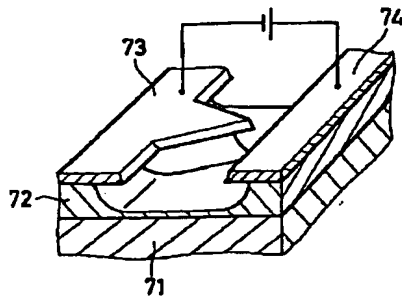
【図 3 3】



【図 3 4】



【図 3 7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**